

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-162960

(43)Date of publication of application : 18.06.1999

(51)Int.Cl.

H01L 21/314

C23C 16/50

H01L 21/31

(21)Application number : 09-343998

(71)Applicant : TOKYO ELECTRON LTD

(22)Date of filing : 27.11.1997

(72)Inventor : NAKASE RISA

## (54) PLASMA FILM FORMING METHOD

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for forming an insulating film which has a rigid bond and is composed of a CF film which is difficult to be decomposed, the interlayer insulating film of a semiconductor device, for example.

SOLUTION: A C5F8 gas of a circular structure and hydrocarbon gas, C2H4 gas, for example, are used as film forming gas. The gases are made into plasma at the pressure of 0.1 Torr, for example, and a CF film is formed on a semiconductor wafer by an active species at the process temperature of 400° C. C5F8, C4F6 and C3F4 having the double bond are considered as the decomposed product of C5F8 gas. The re-bonded product has a stereoscopic structure and has the rigid bonding. Bonding is difficult to be cut even at the high temperature and degassing quantity is less.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3515347

[Date of registration]

23.01.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-162960

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月18日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup> 識別記号

H 0 1 L 21/314

C 2 3 C 16/50

H 0 1 L 21/31

F I

H 0 1 L 21/314

C 2 3 C 16/50

H 0 1 L 21/31

A

C

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-343998

(22) 出願日 平成9年(1997)11月27日

(71) 出願人 000219967

東京エレクトロン株式会社

東京都港区赤坂5丁目3番6号

(72) 発明者 中瀬 りさ

神奈川県津久井郡城山町町屋1丁目2番41

号 東京エレクトロン東北株式会社相模事

業所内

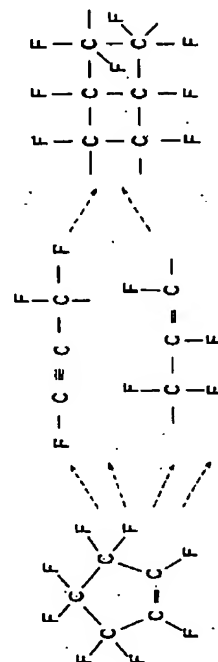
(74) 代理人 弁理士 井上 俊夫

(54) 【発明の名称】 プラズマ成膜方法

(57) 【要約】

【課題】 CF膜を半導体デバイスの層間絶縁膜として用いようとする、W(タングステン)の配線を形成するときに例えば400℃~450℃付近にまでCF膜が加熱され、このときにF系のガスがCF膜から抜け、配線の腐食や膜減りに伴う種々の不都合が生じる。

【解決手段】 環状構造のC、F、ガス及び炭化水素ガス例えばC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスを成膜ガスとして用い、これらガスを例えば0.1 Torrの圧力下でプラズマ化してプロセス温度400℃の下でその活性種により半導体ウエハ上にCF膜を成膜する。C、F、ガスの分解生成物は二重結合をもったC<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>などと考えられ、その再結合物は立体構造で結合が強固であり、高温下でも結合が切れにくく脱ガス量が少ない。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 環状構造のC、F、ガスを含む成膜ガスをプラズマ化し、そのプラズマにより被処理基板上にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜することを特徴とするプラズマ成膜方法。

【請求項2】 成膜ガスは、C、F、ガスと、炭化水素ガスまたは水素ガスの少なくとも一方とを含むことを特徴とする請求項1記載のプラズマ成膜方法。

【請求項3】 プロセス圧力が5.5Pa以下であることを特徴とする請求項1または2記載のプラズマ成膜方法

【請求項4】 直鎖構造のC、F、ガスを含む成膜ガスをプラズマ化し、そのプラズマにより被処理基板上にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜することを特徴とするプラズマ成膜方法。

【請求項5】 成膜ガスは、C、F、ガスと、炭化水素ガスまたは水素ガスの少なくとも一方とを含むことを特徴とする請求項4記載のプラズマ成膜方法。

【請求項6】 プロセス圧力が0.3Pa以下であることを特徴とする請求項4または5記載のプラズマ成膜方法

【請求項7】 被処理基板上の温度が360℃以上であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5または6記載のプラズマ成膜方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は例えば半導体デバイスの層間絶縁膜に用いることのできるフッ素添加カーボン膜をプラズマ処理により成膜する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体デバイスの高集積化を図るために、パターンの微細化、回路の多層化といった工夫が進められており、そのうちの一つとして配線を多層化する技術がある。多層配線構造をとるためには、n層目の配線層と(n+1)番目の配線層の間を導電層で接続すると共に、導電層以外の領域は層間絶縁膜と呼ばれる薄膜が形成される。

【0003】この層間絶縁膜の代表的なものとしてSiO<sub>2</sub>膜があるが、近年デバイスの動作についてより一層の高速化を図るために層間絶縁膜の比誘電率を低くすることが要求されており、層間絶縁膜の材質についての検討がなされている。即ちSiO<sub>2</sub>は比誘電率がおよそ4であり、これよりも小さい材質の発掘に力が注がれている。そのうちの一つとして比誘電率が3.5であるSiOFの実現化が進められているが、本発明者は比誘電率が更に小さいフッ素添加カーボン膜（以下「CF膜」という）に注目している。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】図19はウエハに形成された回路部分の一部であり、11、12はCF膜、1

3、14はW（タングステン）よりなる導電層、15はAl（アルミニウム）よりなる導電層、16は、P、BをドーブしたSiO<sub>2</sub>膜、17はn形半導体領域である。ところでW層13を形成するときのプロセス温度は400～450℃であり、このときCF膜11、12はそのプロセス温度まで加熱される。しかしながらCF膜は、このような高温に加熱されると一部のC-F結合が切れて、主としてF（フッ素）系ガスが脱離してしまう。このF系ガスとしてはF、CF、CF<sub>2</sub>などが挙げられる。

【0005】このようにF系ガスが脱離すると、次のような問題が起こる。

a) アルミニウムやタングステンなどの金属配線が腐食する。

b) 絶縁膜はアルミニウム配線を押え込んでアルミニウムのうねりを防止する機能をも有しているが、脱ガスにより絶縁膜による押え込みが弱まり、この結果アルミニウム配線がうねり、エレクトロマイグレーションと呼ばれる電氣的欠陥が発生しやすくなってしまふ。

c) 絶縁膜にクラックが入り、配線間の絶縁性が悪くなるし、またその程度が大きいと次段の配線層を形成することができなくなる。

d) Fの抜けが多いと比誘電率が上がる。

【0006】本発明は、このような事情の下になされたものであり、その目的は、強固な結合を有し、分解しにくいCF膜よりなる絶縁膜、例えば半導体デバイスの層間絶縁膜を形成することのできる方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明のプラズマ成膜方法は、環状構造または直鎖構造のC、F、ガスを含む成膜ガスをプラズマ化し、そのプラズマにより被処理基板上にフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を成膜することを特徴とする。この場合成膜ガスは、例えばC、F、ガスと、炭化水素ガスまたは水素ガスの少なくとも一方よりなり、被処理基板の温度は例えば360℃以上に設定され、プロセス圧力は環状構造直鎖構造のC、F、ガスであれば例えば5.5Pa以下に設定され、直鎖構造のC、F、ガスであれば例えば0.3Paに設定される。

## 【0008】

【発明の実施の形態】先ず本発明の実施の形態に用いられるプラズマ処理装置の一例を図1に示す。この装置は例えばアルミニウム等により形成された真空容器2を有しており、この真空容器2は上方に位置してプラズマを発生させる筒状の第1の真空室21と、この下方に連通させて連結され、第1の真空室21よりは口径の大きい筒状の第2の真空室22とからなる。なおこの真空容器2は接地されてゼロ電位になっている。

【0009】この真空容器2の上端は、開口されてこの

部分にマイクロ波を透過する部材例えば石英等の材料で形成された透過窓23が気密に設けられており、真空容器2内の真空状態を維持するようになっている。この透過窓23の外側には、例えば2.45GHzのマイクロ波を発生する高周波電源部24に接続された導波管25が設けられており、高周波電源部24にて発生したマイクロ波を例えばTEモードにより導波管25で導入して、またはTEモードにより案内されたマイクロ波を導波管25でTMモードに変換して、透過窓23から第1の真空室21内へ導入し得るようになっている。

【0010】第1の真空室21を区画する側壁には例えばその周方向に沿って均等に配置したガスノズル31が設けられると共にこのノズル31には、図示しないガス源、例えばArガス源が接続されており、第1の真空室21内の上部にArガスをムラなく均等に供給し得るようになっている。

【0011】前記第2の真空室22内には、前記第1の真空室21と対向するようにウエハの載置台4が設けられている。この載置台4は表面部に静電チャック41を備えており、この静電チャック41の電極には、ウエハを吸着する直流電源（図示せず）の他、ウエハにイオンを引き込むためのバイアス電圧を印加するように高周波電源部42が接続されている。

【0012】一方前記第2の真空室22の上部即ち第1の真空室21と連通している部分にはリング状の成膜ガス供給部51が設けられており、この成膜ガス供給部51は、例えばガス供給管52、53から例えば2種類の成膜ガスが供給され、その混合ガスを内周面のガス穴54から真空容器2内に供給するように構成されている。

【0013】前記第1の真空室21を区画する側壁の外周には、これに接近させて磁場形成手段として例えばリング状の主電磁コイル26が配置されると共に、第2の真空室22の下方側にはリング状の補助電磁コイル27が配置されている。また第2の真空室22の底部には例えば真空室22の中心軸に対称な2個所の位置に各々排気管28が接続されている。

【0014】次に上述の装置を用いて被処理基板であるウエハW上にCF膜よりなる層間絶縁膜を形成する方法について説明する。まず、真空容器2の側壁に設けた図示しないゲートバルブを開いて図示しない搬送アームにより、例えば表面にアルミニウム配線が形成されたウエハWを図示しないロードロック室から搬入して載置台4上に載置し、静電チャック41によりウエハWを静電吸着する。

【0015】続いて、ゲートバルブを閉じて内部を密閉した後、排気管28より内部雰囲気気を排気して所定の真空度まで真空引きし、プラズマガスノズル31から第1の真空室21内へプラズマ発生用ガス例えばArガスを導入すると共に成膜ガス供給部5から第2真空室22内へ成膜ガスを所定の流量で導入する。

【0016】ここで本実施の形態では成膜ガスに特徴があり、この成膜ガスとして図2(a)の左側に記載してあるように環状構造のC、F。ガスを用いている。また成膜ガスとして炭化水素ガス例えばC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、ガスも用いられ、C、F。ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、ガスは夫々ガス導入管52、53から成膜ガス供給部51内を通じて真空容器2内に供給される。そして真空容器2内を所定のプロセス圧に維持し、かつ高周波電源部42により載置台4に13.56MHz、1500Wのバイアス電圧を印加すると共に、載置台4の表面温度をおよそ400℃に設定する。

【0017】高周波電源部24からの2.45GHzの高周波（マイクロ波）は、導波管25を通して真空容器2の天井部に至り、この透過窓23を透過して第1の真空室21内へ導入される。一方真空容器2内には電磁コイル26、27により第1の真空室21の上部から第2の真空室22の下部に向かう磁場が形成される。例えば第1の真空室21の下部付近にて磁場の強さが875ガウスとなり、磁場とマイクロ波との相互作用により電子サイクロトロン共鳴が生じ、この共鳴によりArガスがプラズマ化され、且つ高密度化される。第1の真空室21より第2の真空室22内に流れ込んだプラズマ流は、ここに供給されているC、F。ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、ガスを活性化して活性種を形成し、ウエハW上にCF膜を成膜する。なお実際のデバイスを製造する場合には、その後このCF膜に対して所定のパターンでエッチングを行い、溝部に例えばW膜を埋め込んでW配線が形成される。

【0018】このような方法で成膜されたCF膜は強固な結合を有し、後述の実験結果からも分かるように熱的安定性が高い、つまり高温になってもFの抜けが少ない。その理由については、図2に示すように環状構造のC、F。の分解生成物は立体構造を作りやすく、この結果C-F結合が強固になって、熱を加えてもその結合が切れにくいと考えられる。環状構造のC、F。の分解生成物を例えば0.002Paの減圧雰囲気下で気化させ、質量分析計のより分析したところ図3に示す結果が得られた。この結果から立体構造を形成しやすいC、F。やC、F。が熱分解生成物として多く存在することが伺える。

【0019】本例の比較例として環状構造のC、F。ガスを成膜ガスとして用いた場合を考えると、図4に示すようにC、F。の分解生成物はC、F。が一番多く、直鎖構造をとりやすくなり、このため後述の比較実験結果からも分かるようにC、F。ガスをを用いて成膜されたCF膜は熱的安定性が小さい。

【0020】以上において成膜ガスとしてC、F。ガスをを用いることは本発明の条件であるが、これと共に添加するガスとしてはC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、ガスに限らずCH<sub>4</sub>、ガスやC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、H<sub>2</sub>、ガスなどの炭化水素ガスでもよいし、また炭化水

素ガスの代りに水素ガスであってもよく、炭化水素ガスと水素ガスとの混合ガスであってもよい。

【0021】（実施例1）ここで図5に示す測定装置を用いて薄膜の熱的安定性の指標である高温下での重量変化を調べた。図5において61は真空容器、62はヒータ、63は軽量天びん機構のビームに吊り下げられたるつば、64は重量測定部である。測定方法については、ウェハ上のCF膜を削り落としてるつば63内に入れ、真空雰囲気下でるつば63内の温度を425℃まで昇温させ、そのまま2時間加熱して重量測定部64で重量変化を調べた。上述の実施の形態で述べた成膜プロセスにおいて、成膜時の温度を300℃、325℃、350℃、360℃、380℃、400℃、420℃、440℃の7通りに設定し、各プロセス温度で得られたCF膜について重量変化を調べたところ図6に示す結果が得られた。

【0022】ただしC、F、ガス、C、H、ガス及びArガスの流量は夫々60sccm、20sccm及び150sccm、マイクロ波パワー（高周波電源部24）及びバイアス電力（高周波電源部4）は夫々2000W及び1500W、プロセス圧力は0.1Paである。なお重量変化とは、熱を加える前のるつば内の薄膜の重量をA、熱を加えた後のるつば内の薄膜の重量をBとすると $\{(A-B)/A\} \times 100$ で表される値である。

【0023】図6から分かるようにプロセス温度が360℃の場合には重量変化は2.8%と3%以下になり、特に400℃以上の場合には重量変化は1.4%以下と非常に小さく、熱的安定性が高く脱ガスが少ないことが理解される。

【0024】またプロセス温度は400℃とし、他のプロセス条件は上述の通りとしてC、F、ガス及びC、H、ガスの流量比を変えたときに、得られたCF膜の重量変化がどのようになるのかについて調べたところ図7に示す結果が得られた。ただし流量比とはC、F、/C、H、であり、C、F、の流量は60sccmに固定している。この結果から分かるように流量比が3であれば重量変化は1.4%と小さく、流量比を小さくしていくとほぼ直線的に重量変化が小さくなるが、1よりも低くなると膜ががれが起きて成膜が困難になる。

【0025】更にプロセス温度は400℃、C、F、ガス及びC、H、ガスの流量は夫々60sccm、20sccmとし、かつ他のプロセス条件は上述の通りとしてプロセス圧を変えたときに、得られたCF膜の重量変化がどのようになるのかについて調べたところ図8に示す結果が得られた。この結果から分かるようにプロセス圧が5.5Pa以下であれば重量変化が2%以下と小さい。

【0026】（実施例2）実施例1においてC、H、ガスの代わりに水素ガス（H、ガス）を用い、プロセス条件を種々変えて、得られたCF膜について上記の重量変化を調べた。先ず成膜時の温度を300℃、350℃、

360℃、400℃、420℃の5通りに設定し、各プロセス温度で得られたCF膜について重量変化を調べたところ図9に示す結果が得られた。

【0027】ただしC、F、ガス、H、ガス及びArガスの流量は夫々60sccm、40sccm及び150sccm、マイクロ波パワー（高周波電源部24）及びバイアス電力（高周波電源部4）は夫々2000W及び1500W、プロセス圧力は0.2Paである。

【0028】温度依存性は図9から分かるように概ね実施例1と同様であり、プロセス温度が360℃の場合には重量変化は2.8%と3%以下になり、特に400℃以上の場合には重量変化は1.5%と非常に小さく、熱的安定性が大きく脱ガスが少ないことが理解される。なお420℃を越えると膜はがれが起きて成膜ができなかった。

【0029】またプロセス温度は400℃とし、他のプロセス条件は上述の通りとしてC、F、ガス及びH、ガスの流量比を変えたときに、得られたCF膜の重量変化がどのようになるのかについて調べたところ図10に示す結果が得られた。ただし流量比とはC、F、/H、であり、C、F、の流量は60sccmに固定している。流量比が0.8未満では膜はがれにより成膜できず、一方流量比が2を越えても成膜しなかったが、この範囲において重量変化は2%以下と小さかった。

【0030】更にプロセス温度は400℃、C、F、ガス及びH、ガスの流量は夫々60sccm、40ccmとし、かつ他のプロセス条件は上述の通りとしてプロセス圧を変えたときに、得られたCF膜の重量変化がどのようになるのかについて調べたところ図11に示す結果が得られた。この結果から分かるように圧力依存性は概ね実施例1と同様であり、プロセス圧が5.5Pa以下であれば重量変化が2%以下と小さい。

【0031】（実施例3）次に成膜ガスとして環状構造のC、F、ガスの代わりに直鎖構造のC、F、ガス（以下これを<C、F、ガス>と記載する）を用い、成膜時の温度を300℃、325℃、350℃、360℃、400℃、420℃、440℃の7通りに設定し、各プロセス温度で得られたCF膜について重量変化を調べたところ図12に示す結果が得られた。

【0032】ただし<C、F、ガス>、C、H、ガス及びArガスの流量は夫々60sccm、20sccm及び150sccm、マイクロ波パワー（高周波電源部24）及びバイアス電力（高周波電源部4）は夫々2000W及び1500W、プロセス圧力は0.1Paである。

【0033】温度依存性は図12から分かるように実施例1と同様の傾向を示すが、プロセス温度が360℃の場合には重量変化は2.8%であり、プロセス温度をそれ以上高くしても重量変化はそれ程変わらない。分子式は同じでも<C、F、ガス>の場合には重量変化が2%

を越えており、実施例1で用いた環状構造のC、F、ガスの場合よりも、CF膜の重量変化が大きい。その理由については環状構造のC、F、ガスの方がより一層立体構造を作りやすいのではないかと考えられる。しかしながら重量変化は3%よりも低く、後述のC、F、ガスよりは熱的安定性が大きく、CF膜の成膜ガスとして有効なものである。

【0034】またプロセス温度は400℃とし、他のプロセス条件は上述の通りとして<C、F、ガス>及びC、H、ガスの流量比を変えたときに、得られたCF膜の重量変化がどのようになるのかについて調べたところ図13に示す結果が得られた。ただし流量比とは<C、F、>/C、H、であり、<C、F、ガス>の流量は60 sccmに固定している。流量比が1未満では膜はがれにより成膜を維持することが困難であった。

【0035】更にプロセス温度は400℃、<C、F、ガス>及びC、H、ガスの流量は夫々60 sccm、20 ccmとし、かつ他のプロセス条件は上述の通りとしてプロセス圧を変えたときに、得られたCF膜の重量変化がどのようになるのかについて調べたところ図14に示す結果が得られた。この結果から分かるように圧力依存性は実施例1と異なり、プロセス圧が0.3 Pa以下でなければ重量変化が3%以下にならない。図15は<C、F、ガス>の質量分析の測定結果であり、これら分解生成物から推測してもCF膜がかなり立体化して網状構造になっていることが考えられる。

【0036】(比較例)次に成膜ガスとして環状構造のC、F、ガスの代わりに環状構造のC、F、ガス用いて成膜したCF膜の重量変化を調べたところ、プロセス温度が400℃、において重量変化は3.7%とかなり大きかった。ただしC、F、ガス及びC、H、ガスの流量を夫々40 sccm、30 sccmとし、プロセス圧を0.1 Pa、とした。またマイクロ波パワーを2700 Wとしており、その他の条件は実施例1と同様である。

【0037】実施例1、3及び比較例においてプロセス温度を400℃として成膜したCF膜についての重量変化を図16に示す。この結果から分かるようにC、F、ガスをを用いた場合には、C、F、ガスあるいは<C、F、ガス>を用いた場合に比べて重量変化が大きい。これは既に図4に示したようにC、F、ガスが分解して再結合して得られたCF膜は直鎖構造が多いため、C-Fの結合が弱く、このため熱を加えるとFをはじめ、CF、CF、などの脱離量が多いことによると推測される。なお図17はC、F、ガスの質量分析の測定結果であり、分解生成物として既述のようにC、F、が多いことが分かる。

【0038】更にまたプロセス温度400℃下において環状構造のC、F、ガスをを用いて得たCF膜と、C、F、ガスをを用いて得たCF膜とについて、高温下での質量分析を行った。この測定は具体的には、所定量の薄膜を

真空容器内に置き、この真空容器内を425℃に加熱して、真空容器に接続した質量分析計により行った。結果は図18(a)、(b)に示す通りである。同図において縦軸はスペクトルの強度に対応する無次元量であり、ピークのある部分が各ガスの脱離を示している。また横軸は、真空容器内の昇温を開始した後の時間であり、室温から10℃/分の速度で昇温を行い、425℃に達した後30分間保持している。

【0039】CF膜からF、HFとして脱離する量については本発明である(a)の方が比較例である(b)よりも格段に少なく、またCF、CF<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>、に関して(a)の方が(b)よりも少ない。この質量分析の結果からも環状構造のC、F、ガスをを用いて成膜したCF膜は、結合が強くて熱的に高い安定性をもっていることが伺える。更に本発明はECRによりプラズマを生成することに限られず例えばICP(Inductive Coupled Plasma)などと呼ばれている、ドーム状の容器に巻かれたコイルから電界及び磁界を処理ガスに与える方法などによりプラズマを生成する場合にも適用することができる。

【0040】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、熱的安定性が大きく、F系のガスの脱離が小さいCF膜を生成することができる。従ってこのCF膜を例えば半導体デバイスの層間絶縁膜に使用すれば、金属配線を腐食するおそれがなく、アルミニウム配線のうねりやクラックの発生も防止できる。半導体デバイスの微細化、高速化が要請されている中で、CF膜が比誘電率の小さい有効な絶縁膜として注目されていることから、本発明はCF膜の絶縁膜としての実用化を図る上で有効な方法である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法を実施するためのプラズマ処理装置の一例を示す縦断側面図である。

【図2】本発明方法で用いる成膜ガスの分解、再結合の様子を示す説明図である。

【図3】環状構造のC、F、ガスを熱分解したときの質量分析結果を示す特性図である。

【図4】本発明方法で用いる成膜ガスと比較したC、F、ガスの分解、再結合の様子を示す説明図である。

【図5】薄膜の重量変化を調べる測定装置を示す略解断面図である。

【図6】環状構造のC、F、ガス及びC、H、ガスをを用いて成膜したCF膜についてプロセス温度と重量変化との関係を示す特性図である。

【図7】環状構造のC、F、ガス及びC、H、ガスをを用いて成膜したCF膜について成膜ガスの流量と重量変化との関係を示す特性図である。

【図8】環状構造のC、F、ガス及びC、H、ガスをを用いて成膜したCF膜についてプロセス圧力と重量変化との関係を示す特性図である。

【図9】環状構造のC、F、ガス及びC、H、ガスを用いて成膜したCF膜についてプロセス温度と重量変化との関係を示す特性図である。

【図10】環状構造のC、F、ガス及びC、H、ガスを用いて成膜したCF膜について成膜ガスの流量と重量変化との関係を示す特性図である。

【図11】環状構造のC、F、ガス及びC、H、ガスを用いて成膜したCF膜についてプロセス圧力と重量変化との関係を示す特性図である。

【図12】直鎖構造のC、F、ガス及びC、H、ガスを用いて成膜したCF膜についてプロセス温度と重量変化との関係を示す特性図である。

【図13】直鎖構造のC、F、ガス及びC、H、ガスを用いて成膜したCF膜について成膜ガスの流量と重量変化との関係を示す特性図である。

【図14】直鎖構造のC、F、ガス及びC、H、ガスを用いて成膜したCF膜についてプロセス圧力と重量変化との関係を示す特性図である。

【図15】直鎖構造のC、F、ガスを熱分解したときの質量分析結果を示す特性図である。

\*【図16】実施例及び比較例についてCF膜の重量変化を比較して示す説明図である。

【図17】C、F、ガスを熱分解したときの質量分析結果を示す特性図である。

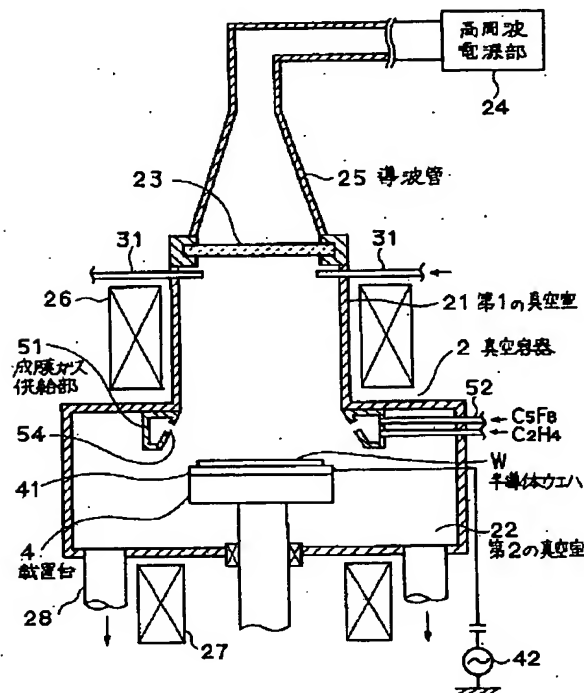
【図18】CF膜について高温下で質量分析を行ったときの結果を示す特性図である。

【図19】半導体デバイスの構造の一例を示す構造図である。

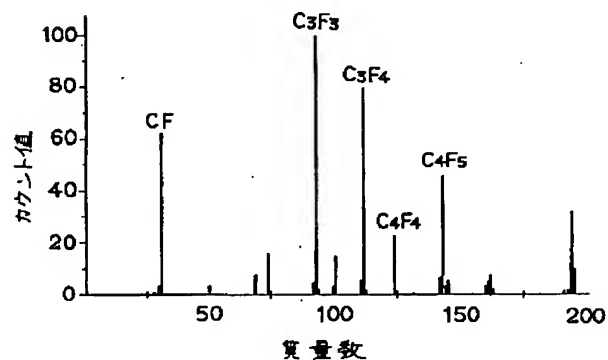
【符号の説明】

|       |           |
|-------|-----------|
| 2     | 真空容器      |
| 21    | 第1の真空室    |
| 22    | 第2の真空室    |
| 24    | 高周波電源部    |
| 25    | 導波管       |
| 26、27 | 電磁コイル     |
| 28    | 排気管       |
| 31    | プラズマガスノズル |
| 4     | 載置台       |
| W     | 半導体ウエハ    |
| 51    | 成膜ガス供給部   |
| 52    | 成膜ガス供給部   |
| 54    | 成膜ガス供給部   |
| 42    | 成膜ガス供給部   |

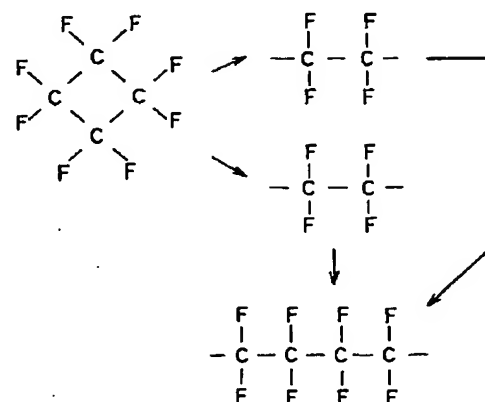
【図1】



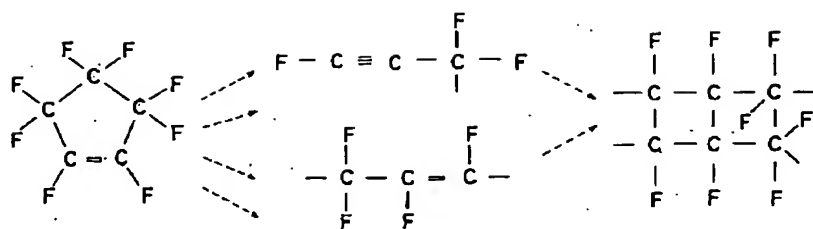
【図3】



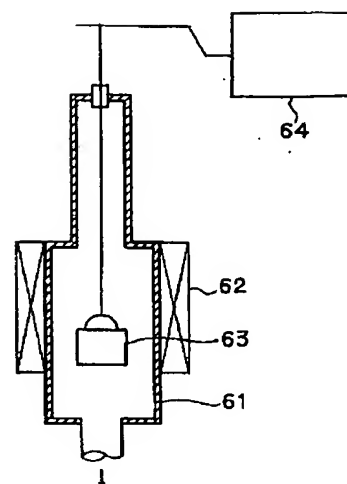
【図4】



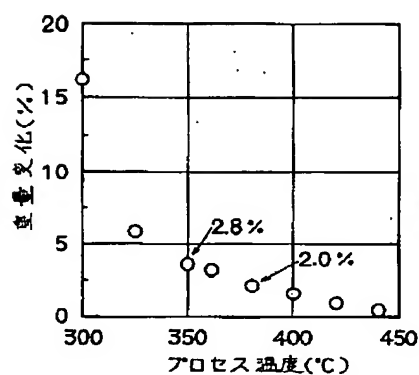
【図2】



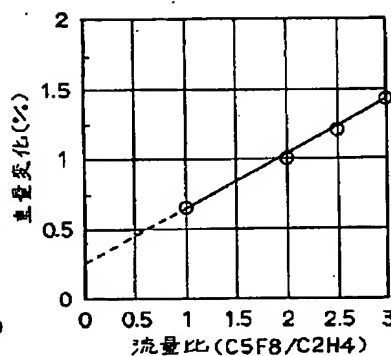
【図5】



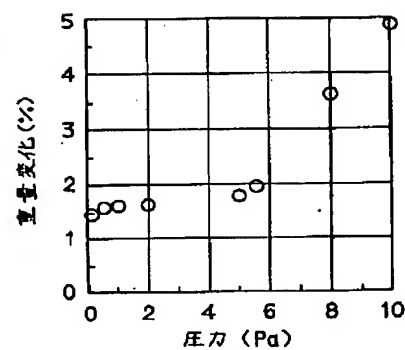
【図6】



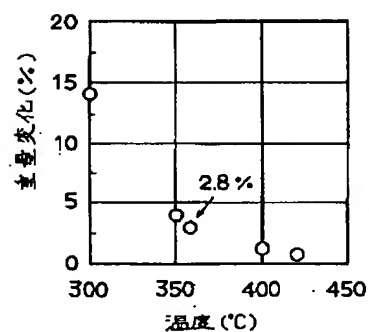
【図7】



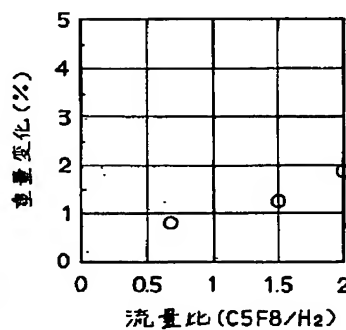
【図8】



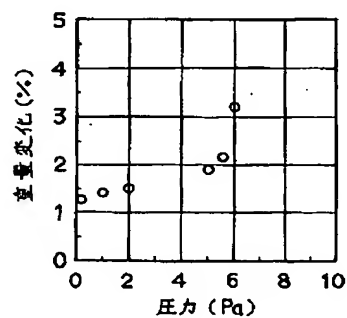
【図9】



【図10】

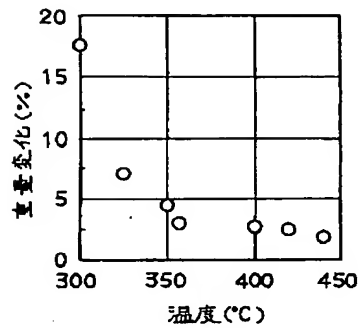


【図11】

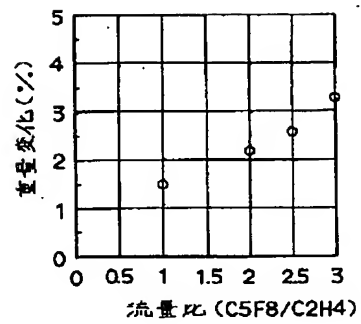




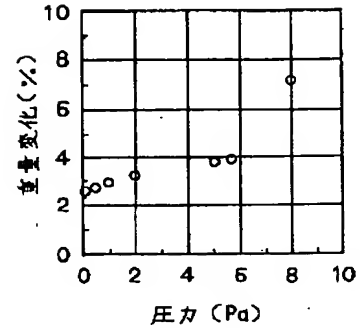
【図12】



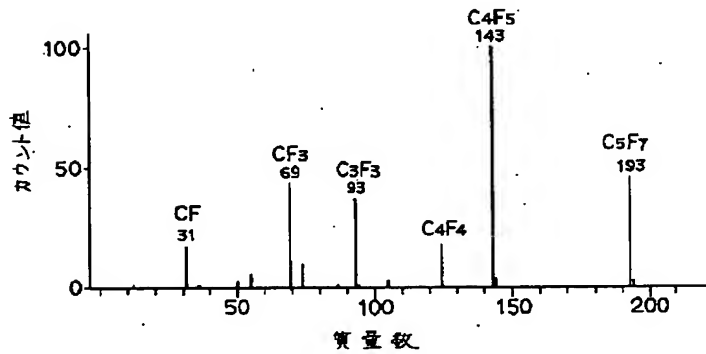
【図13】



【図14】



【図15】

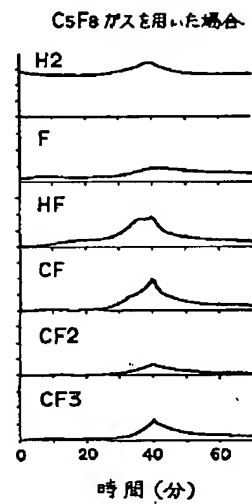


【図16】

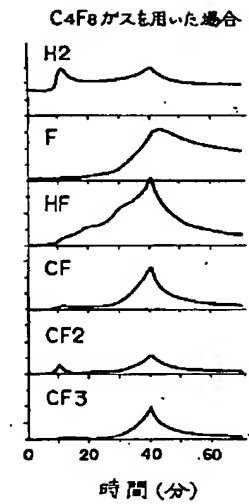
| 化学式                           | 構造 | 重量変化(%) |
|-------------------------------|----|---------|
| C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> |    | 3.7     |
| C <sub>5</sub> F <sub>8</sub> |    | 2.6     |
| C <sub>5</sub> F <sub>8</sub> |    | 1.4     |

【図18】

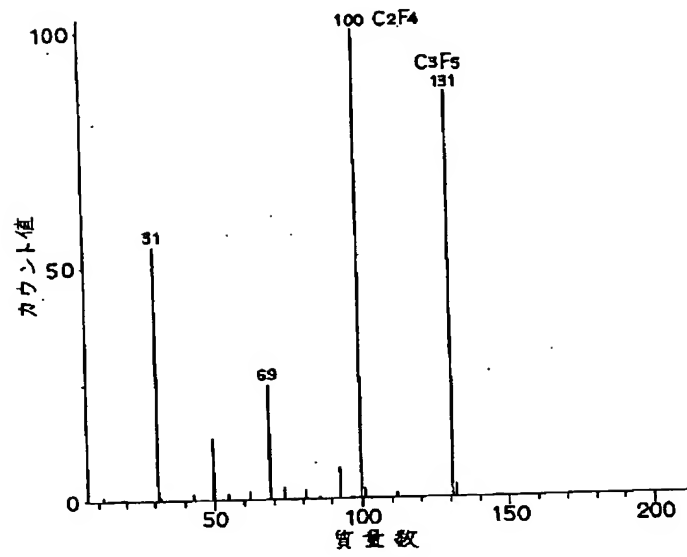
(a)



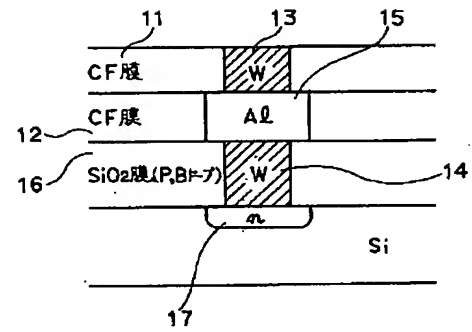
(b)



【図17】



【図19】



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第7部門第2区分  
 【発行日】平成13年11月2日(2001.11.2)

【公開番号】特開平11-162960  
 【公開日】平成11年6月18日(1999.6.18)  
 【年通号数】公開特許公報11-1630  
 【出願番号】特願平9-343998  
 【国際特許分類第7版】

H01L 21/314

C23C 16/50

H01L 21/31

【F I】

H01L 21/314 A

C23C 16/50

H01L 21/31 C

【手続補正書】  
 【提出日】平成13年2月14日(2001.2.14)

【手続補正1】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】全文  
 【補正方法】変更  
 【補正内容】

【書類名】 明細書  
 【発明の名称】 半導体デバイスの製造方法及び半導体デバイス

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多層配線構造を有する半導体デバイスの製造方法において、層間絶縁膜の成膜工程の際、環状構造のC5F8ガスを含む成膜ガスをプラズマ化し、そのプラズマによりフッ素添加カーボン膜よりなる層間絶縁膜を成膜することを特徴とする半導体デバイスの製造方法。

【請求項2】 前記成膜ガスは、更に炭化水素ガス及び水素ガスの少なくとも一方を含むことを特徴とする請求項1記載の半導体デバイスの製造方法。

【請求項3】 前記成膜工程におけるプロセス圧力が5.5Pa以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の半導体デバイスの製造方法。

【請求項4】 前記成膜工程におけるプロセス温度が360℃以上であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の半導体デバイスの製造方法。

【請求項5】 多層配線構造を有する半導体デバイスの製造方法において、層間絶縁膜の成膜工程の際、直鎖構造のC5F8ガスを含む成膜ガスをプラズマ化し、そのプラズマによりフッ素添加カーボン膜よりなる層間絶縁膜を成膜することを特徴とする半導体デバイスの製造方法。

【請求項6】 前記成膜ガスは、更に炭化水素ガス及び水素ガスの少なくとも一方を含むことを特徴とする請求項5に記載の半導体デバイスの製造方法。

【請求項7】 前記成膜工程におけるプロセス圧力が、0.3Pa以下であることを特徴とする請求項5または6に記載の半導体デバイスの製造方法。

【請求項8】 前記成膜工程におけるプロセス温度が、360℃以上であることを特徴とする請求項5ないし7のいずれかに記載の半導体デバイスの製造方法。

【請求項9】 多層配線構造を有する半導体デバイスにおいて、層間絶縁膜として請求項1から請求項8のいずれかに記載の方法により製造されたフッ素添加カーボン膜を有する半導体デバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、層間絶縁膜を備えた多層配線構造を有する半導体デバイスの製造方法及び半導体デバイスに関する。

【0002】

【従来の技術】半導体デバイスの高集積化を図るために、パターンの微細化、回路の多層化といった工夫が進められており、そのうちの一つとして配線を多層化する技術がある。多層配線構造をとるためには、n層目の配線層と(n+1)番目の配線層の間を導電層で接続すると共に、導電層以外の領域は層間絶縁膜と呼ばれる薄膜が形成される。

【0003】この層間絶縁膜の代表的なものとしてSiO<sub>2</sub>膜があるが、近年デバイスの動作についてより一層の高速化を図るために層間絶縁膜の比誘電率を低くすることが要求されており、層間絶縁膜の材質についての検討がなされている。即ちSiO<sub>2</sub>は比誘電率がおおよそ4であり、これよりも小さい材質の発掘に力が注がれてい

る。そのうちの一つとして比誘電率が3.5であるSiO<sub>2</sub>の実現化が進められているが、本発明者は比誘電率が更に小さいフッ素添加カーボン膜（以下「CF膜」という）に注目している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】図19はウエハに形成された回路部分の一部であり、11、12はCF膜、13、14はW（タングステン）よりなる導電層、15はAl（アルミニウム）よりなる導電層、16は、P、BをドーブしたSiO<sub>2</sub>膜、17はn形半導体領域である。ところでW層13を形成するときのプロセス温度は400～450℃であり、このときCF膜11、12はそのプロセス温度まで加熱される。しかしながらCF膜は、このような高温に加熱されると一部のC-F結合が切れて、主としてF（フッ素）系ガスが脱離してしまう。このF系ガスとしてはF、CF、CF<sub>2</sub>などが挙げられる。

【0005】このようにF系ガスが脱離すると、次のような問題が起こる。a) アルミニウムやタングステンなどの金属配線が腐食する。b) 絶縁膜はアルミニウム配線を押え込んでアルミニウムのうねりを防止する機能をも有しているが、脱ガスにより絶縁膜による押え込みが弱まり、この結果アルミニウム配線がうねり、エレクトロマイグレーションと呼ばれる電氣的欠陥が発生しやすくなってしまう。c) 絶縁膜にクラックが入り、配線間の絶縁性が悪くなるし、またその程度が大きいと次段の配線層を形成することができなくなる。d) Fの抜けが多いと比誘電率が上がる。

【0006】本発明は、このような事情の下になされたものであり、その目的は、強固な結合を有し、分解しにくいCF膜よりなる層間絶縁膜を備えた半導体デバイスを製造する方法及び半導体デバイスを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、多層配線構造を有する半導体デバイスの製造方法において、層間絶縁膜の成膜工程の際、環状構造のC<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガスを含む成膜ガスをプラズマ化し、そのプラズマによりフッ素添加カーボン膜よりなる層間絶縁膜を成膜することを特徴とする。この場合成膜ガスは、例えばC<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガスに加えて更に炭化水素ガスまたは水素ガスの少なくとも一方を含み、プロセス温度は例えば360℃以上に設定される。またプロセス圧力は環状構造直鎖構造のC<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガスであれば例えば5.5Pa以下に設定され、直鎖構造のC<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガスであれば例えば0.3Pa以下に設定される。更にまた本発明は、このような方法により製造された半導体デバイスも権利範囲とする。

【0008】

【発明の実施の形態】先ず本発明の半導体デバイスの製造方法の実施の形態に用いられるプラズマ処理装置の一

例を図1に示す。この装置は例えばアルミニウム等により形成された真空容器2を有しており、この真空容器2は上方に位置してプラズマを発生させる筒状の第1の真空室21と、この下方に連通させて連結され、第1の真空室21よりは口径の大きい筒状の第2の真空室22とからなる。なおこの真空容器2は接地されてゼロ電位になっている。

【0009】この真空容器2の上端は、開口されてこの部分にマイクロ波を透過する部材例えば石英等の材料で形成された透過窓23が気密に設けられており、真空容器2内の真空状態を維持するようになっている。この透過窓23の外側には、例えば2.45GHzのマイクロ波を発生する高周波電源部24に接続された導波管25が設けられており、高周波電源部24にて発生したマイクロ波を例えばTEモードにより導波管25で導入して、またはTEモードにより案内されたマイクロ波を導波管25でTMモードに変換して、透過窓23から第1の真空室21内へ導入し得るようになっている。

【0010】第1の真空室21を区画する側壁には例えばその周方向に沿って均等に配置したガスノズル31が設けられると共にこのノズル31には、図示しないガス源、例えばArガス源が接続されており、第1の真空室21内の上部にArガスをムラなく均等に供給し得るようになっている。

【0011】前記第2の真空室22内には、前記第1の真空室21と対向するようにウエハの載置台4が設けられている。この載置台4は表面部に静電チャック41を備えており、この静電チャック41の電極には、ウエハを吸着する直流電源（図示せず）の他、ウエハにイオンを引き込むためのバイアス電圧を印加するように高周波電源部42が接続されている。

【0012】一方前記第2の真空室22の上部即ち第1の真空室21と連通している部分にはリング状の成膜ガス供給部51が設けられており、この成膜ガス供給部51は、例えばガス供給管52、53から例えば2種類の成膜ガスが供給され、その混合ガスを内周面のガス穴54から真空容器2内に供給するように構成されている。

【0013】前記第1の真空室21を区画する側壁の外周には、これに接近させて磁場形成手段として例えばリング状の主電磁コイル26が配置されると共に、第2の真空室22の下方側にはリング状の補助電磁コイル27が配置されている。また第2の真空室22の底部には例えば真空室22の中心軸に対称な2個所の位置に各々排気管28が接続されている。

【0014】次に上述の装置を用いて被処理基板であるウエハW上にCF膜よりなる層間絶縁膜を形成する方法について説明する。先ず、真空容器2の側壁に設けた図示しないゲートバルブを開いて図示しない搬送アームにより、例えば表面にアルミニウム配線が形成されたウエハWを図示しないロードロック室から搬入して載置台4

上に載置し、静電チャック41によりウエハWを静電吸着する。

【0015】続いて、ゲートバルブを閉じて内部を密閉した後、排気管28より内部雰囲気気を排気して所定の真空度まで真空引きし、プラズマガスノズル31から第1の真空室21内へプラズマ発生用ガス例えばArガスを導入すると共に成膜ガス供給部5から第2真空室22内へ成膜ガスを所定の流量で導入する。

【0016】ここで本実施の形態では成膜ガスに特徴があり、この成膜ガスとして図2(a)の左側に記載してあるように環状構造のC5F8ガスをを用いている。また成膜ガスとして炭化水素ガス例えばC2H4ガスも用いられ、C5F8ガス及びC2H4ガスは夫々ガス導入管52、53から成膜ガス供給部51内を通じて真空容器2内に供給される。そして真空容器2内を所定のプロセス圧に維持し、かつ高周波電源部42により載置台4に13.56MHz、1500Wのバイアス電圧を印加すると共に、載置台4の表面温度をおよそ400℃に設定する。

【0017】高周波電源部24からの2.45GHzの高周波(マイクロ波)は、導波管25を通して真空容器2の天井部に至り、この透過窓23を透過して第1の真空室21内へ導入される。一方真空容器2内には電磁コイル26、27により第1の真空室21の上部から第2の真空室22の下部に向かう磁場が形成される。例えば第1の真空室21の下部付近にて磁場の強さが875 Gaussとなり、磁場とマイクロ波との相互作用により電子サイクロトロン共鳴が生じ、この共鳴によりArガスがプラズマ化され、且つ高密度化される。第1の真空室21より第2の真空室22内に流れ込んだプラズマ流は、ここに供給されているC5F8ガス及びC2H4ガスを活性化して活性種を形成し、ウエハW上にCF膜を成膜する。なお実際のデバイスを製造する場合には、その後このCF膜に対して所定のパターンでエッチングを行い、溝部に例えばW膜を埋め込んでW配線が形成される。

【0018】このような方法で成膜されたCF膜は強固な結合を有し、後述の実験結果からも分かるように熱的安定性が高い、つまり高温になってもFの抜けが少ない。その理由については、図2に示すように環状構造のC5F8の分解生成物は立体構造を作りやすく、この結果C-F結合が強固になって、熱を加えてもその結合が切れにくいと考えられる。環状構造のC5F8の分解生成物を例えば0.002Paの減圧雰囲気下で気化させ、質量分析計のより分析したところ図3に示す結果が得られた。この結果から立体構造を形成しやすいC3F3やC4F4が熱分解生成物として多く存在することが伺える。

【0019】本例の比較例として環状構造のC4F8ガスを成膜ガスとして用いた場合を考えると、図4に

示すようにC4F8の分解生成物はC2F4が一番多く、直鎖構造をとりやすくなり、このため後述の比較実験結果からも分かるようにC4F8ガスをを用いて成膜されたCF膜は熱的安定性が小さい。

【0020】以上において成膜ガスとしてC5F8ガスをを用いることは本発明の条件であるが、これと共に添加するガスとしてはC2H4ガスに限らずCH4ガスやC2H6ガスなどの炭化水素ガスでもよいし、また炭化水素ガスの代りに水素ガスであってもよく、炭化水素ガスと水素ガスとの混合ガスであってもよい。

【0021】(実施例1)ここで図5に示す測定装置を用いて薄膜の熱的安定性の指標である高温下での重量変化を調べた。図5において61は真空容器、62はヒータ、63は軽量天秤機構のビームに吊り下げられたるつば、64は重量測定部である。測定方法については、ウエハ上のCF膜を削り落としてるつば63内に入れ、真空雰囲気下でるつば63内の温度を425℃まで昇温させ、そのまま2時間加熱して重量測定部64で重量変化を調べた。上述の実施の形態で述べた成膜プロセスにおいて、成膜時の温度を300℃、325℃、350℃、360℃、380℃、400℃、420℃、440℃の7通りに設定し、各プロセス温度で得られたCF膜について重量変化を調べたところ図6に示す結果が得られた。

【0022】ただしC5F8ガス、C2H4ガス及びArガスの流量は夫々60sccm、20sccm及び150sccm、マイクロ波パワー(高周波電源部24)及びバイアス電力(高周波電源部4)は夫々2000W及び1500W、プロセス圧力は0.1Paである。なお重量変化とは、熱を加える前のるつば内の薄膜の重量をA、熱を加えた後のるつば内の薄膜の重量をBとすると $\{(A-B)/A\} \times 100$ で表される値である。

【0023】図6から分かるようにプロセス温度が360℃の場合には重量変化は2.8%と3%以下になり、特に400℃以上の場合には重量変化は1.4%以下と非常に小さく、熱的安定性が高く脱ガスが少ないことが理解される。

【0024】またプロセス温度は400℃とし、他のプロセス条件は上述の通りとしてC5F8ガス及びC2H4ガスの流量比を変えたときに、得られたCF膜の重量変化がどのようになるのかについて調べたところ図7に示す結果が得られた。ただし流量比とはC5F8/C2H4であり、C5F8の流量は60sccmに固定している。この結果から分かるように流量比が3であれば重量変化は1.4%と小さく、流量比を小さくしていくとほぼ直線的に重量変化が小さくなるが、1よりも低くなると膜がれが起きて成膜が困難になる。

【0025】更にプロセス温度は400℃、C5F8ガス及びC2H4ガスの流量は夫々60sccm、20sccmとし、かつ他のプロセス条件は上述の通りとして

プロセス圧を変えたときに、得られたCF膜の重量変化がどのようになるかについて調べたところ図8に示す結果が得られた。この結果から分かるようにプロセス圧が5.5Pa以下であれば重量変化が2%以下と小さい。

【0026】（実施例2）実施例1においてC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスの代わりに水素ガス（H<sub>2</sub>ガス）を用い、プロセス条件を種々変えて、得られたCF膜について上記の重量変化を調べた。まず成膜時の温度を300℃、350℃、360℃、400℃、420℃の5通りに設定し、各プロセス温度で得られたCF膜について重量変化を調べたところ図9に示す結果が得られた。

【0027】ただしC<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガス、H<sub>2</sub>ガス及びArガスの流量は夫々60sccm、40sccm及び150sccm、マイクロ波パワー（高周波電源部24）及びバイアス電力（高周波電源部4）は夫々2000W及び1500W、プロセス圧力は0.2Paである。

【0028】温度依存性は図9から分かるように概ね実施例1と同様であり、プロセス温度が360℃の場合には重量変化は2.8%と3%以下になり、特に400℃以上の場合には重量変化は1.5%と非常に小さく、熱的安定性が大きくて脱ガスが少ないことが理解される。なお420℃を越えると膜はがれが起って成膜ができなかった。

【0029】またプロセス温度は400℃とし、他のプロセス条件は上述の通りとしてC<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガス及びH<sub>2</sub>ガスの流量比を変えたときに、得られたCF膜の重量変化がどのようになるのかについて調べたところ図10に示す結果が得られた。ただし流量比とはC<sub>5</sub>F<sub>8</sub>/H<sub>2</sub>であり、C<sub>5</sub>F<sub>8</sub>の流量は60sccmに固定している。流量比が0.8未満では膜はがれにより成膜できず、一方流量比が2を越えても成膜しなかったが、この範囲において重量変化は2%以下と小さかった。

【0030】更にプロセス温度は400℃、C<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガス及びH<sub>2</sub>ガスの流量は夫々60sccm、40ccmとし、かつ他のプロセス条件は上述の通りとしてプロセス圧を変えたときに、得られたCF膜の重量変化がどのようになるかについて調べたところ図11に示す結果が得られた。この結果から分かるように圧力依存性は概ね実施例1と同様であり、プロセス圧が5.5Pa以下であれば重量変化が2%以下と小さい。

【0031】（実施例3）次に成膜ガスとして環状構造のC<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガスの代わりに直鎖構造のC<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガス（以下これを<C<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガス>と記載する）を用い、成膜時の温度を300℃、325℃、350℃、360℃、400℃、420℃、440℃の7通りに設定し、各プロセス温度で得られたCF膜について重量変化を調べたところ図12に示す結果が得られた。

【0032】ただし<C<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガス>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガス及びArガスの流量は夫々60sccm、20sccm及び150sccm、マイクロ波パワー（高周波電源部2

4）及びバイアス電力（高周波電源部4）は夫々2000W及び1500W、プロセス圧力は0.1Paである。

【0033】温度依存性は図12から分かるように実施例1と同様の傾向を示すが、プロセス温度が360℃の場合には重量変化は2.8%であり、プロセス温度をそれ以上高くしても重量変化はそれ程変わらない。分子式は同じでも<C<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガス>の場合には重量変化が2%を越えており、実施例1で用いた環状構造のC<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガスの場合よりも、CF膜の重量変化が大きい。その理由については環状構造のC<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガスの方がより一層立体構造を作りやすいのではないかと考えられる。しかしながら重量変化は3%よりも低く、後述のC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガスよりは熱的安定性が大きく、CF膜の成膜ガスとして有効なものである。

【0034】またプロセス温度は400℃とし、他のプロセス条件は上述の通りとして<C<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガス>及びC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスの流量比を変えたときに、得られたCF膜の重量変化がどのようになるのかについて調べたところ図13に示す結果が得られた。ただし流量比とは<C<sub>5</sub>F<sub>8</sub>>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>であり、<C<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガス>の流量は60sccmに固定している。流量比が1未満では膜はがれにより成膜を維持することが困難であった。

【0035】更にプロセス温度は400℃、<C<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガス>及びC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスの流量は夫々60sccm、20ccmとし、かつ他のプロセス条件は上述の通りとしてプロセス圧を変えたときに、得られたCF膜の重量変化がどのようになるかについて調べたところ図14に示す結果が得られた。この結果から分かるように圧力依存性は実施例1と異なり、プロセス圧が0.3Pa以下でなければ重量変化が3%以下にならない。図15は<C<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガス>の質量分析の測定結果であり、これら分解生成物から推測してもCF膜がかなり立体化して網状構造になっていることが考えられる。

【0036】（比較例）次に成膜ガスとして環状構造のC<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガスの代わりに環状構造のC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガスを用いて成膜したCF膜の重量変化を調べたところ、プロセス温度が400℃、において重量変化は3.7%とかなり大きかった。ただしC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスの流量を夫々40sccm、30sccmとし、プロセス圧を0.1Pa、とした。またマイクロ波パワーを2700Wとしており、その他の条件は実施例1と同様である。

【0037】実施例1、3及び比較例においてプロセス温度を400℃として成膜したCF膜についての重量変化を図16に示す。この結果から分かるようにC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガスを用いた場合には、C<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガスあるいは<C<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガス>を用いた場合に比べて重量変化が大きい。これは既に図4に示したようにC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガスが分解して再結合して得られたCF膜は直鎖構造が多いため、C-Fの結合が弱く、このため熱を加えるとFをはじめ、CF、

CF<sub>2</sub>などの脱離量が多いことによると推測される。なお図17はC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガスの質量分析の測定結果であり、分解生成物として既述のようにC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>が多いことが分かる。

【0038】更にまたプロセス温度400℃下において環状構造のC<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガスを用いて得たCF膜と、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガスを用いて得たCF膜とについて、高温下での質量分析を行った。この測定は具体的には、所定量の薄膜を真空容器内に置き、この真空容器内を425℃に加熱して、真空容器に接続した質量分析計により行った。結果は図18(a)、(b)に示す通りである。同図において縦軸はスペクトルの強度に対応する無次元量であり、ピークのある部分が各ガスの脱離を示している。また横軸は、真空容器内の昇温を開始した後の時間であり、室温から10℃/分の速度で昇温を行い、425℃に達した後30分間保持している。

【0039】CF膜からF、HFとして脱離する量については本発明である(a)の方が比較例である(b)よりも格段に少なく、またCF、CF<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>に関しても(a)の方が(b)よりも少ない。この質量分析の結果からも環状構造のC<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガスを用いて成膜したCF膜は、結合が強くて熱的に高い安定性をもっていることが同える。更に本発明はECRによりプラズマを生成することに限られず例えばICP(Inductive Coupled Plasma)などと呼ばれている、ドーム状の容器に巻かれたコイルから電界及び磁界を処理ガスに与える方法などによりプラズマを生成する場合にも適用することができる。

【0040】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、熱的安定性が大きく、F系のガスの脱離が小さいCF膜を生成することができる。従ってこのCF膜を半導体デバイスの層間絶縁膜に使用すれば、金属配線を腐食するおそれがなく、アルミニウム配線のうねりやクラックの発生も防止できる。半導体デバイスの微細化、高速化が要請されている中で、CF膜が比誘電率の小さい有効な絶縁膜として注目されていることから、本発明はCF膜の絶縁膜としての実用化を図る上で有効な方法である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法を実施するためのプラズマ処理装置の一例を示す縦断側面図である。

【図2】本発明方法で用いる成膜ガスの分解、再結合の様子を示す説明図である。

【図3】環状構造のC<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガスを熱分解したときの質量分析結果を示す特性図である。

【図4】本発明方法で用いる成膜ガスと比較したC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>ガスの分解、再結合の様子を示す説明図である。

【図5】薄膜の重量変化を調べる測定装置を示す略解断面図である。

【図6】環状構造のC<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスを用いて成膜したCF膜についてプロセス温度と重量変化との関係を示す特性図である。

【図7】環状構造のC<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスを用いて成膜したCF膜について成膜ガスの流量と重量変化との関係を示す特性図である。

【図8】環状構造のC<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスを用いて成膜したCF膜についてプロセス圧力と重量変化との関係を示す特性図である。

【図9】環状構造のC<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスを用いて成膜したCF膜についてプロセス温度と重量変化との関係を示す特性図である。

【図10】環状構造のC<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスを用いて成膜したCF膜について成膜ガスの流量と重量変化との関係を示す特性図である。

【図11】環状構造のC<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスを用いて成膜したCF膜についてプロセス圧力と重量変化との関係を示す特性図である。

【図12】直鎖構造のC<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスを用いて成膜したCF膜についてプロセス温度と重量変化との関係を示す特性図である。

【図13】直鎖構造のC<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスを用いて成膜したCF膜について成膜ガスの流量と重量変化との関係を示す特性図である。

【図14】直鎖構造のC<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガス及びC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスを用いて成膜したCF膜についてプロセス圧力と重量変化との関係を示す特性図である。

【図15】直鎖構造のC<sub>5</sub>F<sub>8</sub>ガスを熱分解したときの質量分析結果を示す特性図である。

【図16】実施例及び比較例についてCF膜の重量変化を比較して示す説明図である。

【図17】C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>ガスを熱分解したときの質量分析結果を示す特性図である。

【図18】CF膜について高温下で質量分析を行ったときの結果を示す特性図である。

【図19】半導体デバイスの構造の一例を示す構造図である。

【符号の説明】

|       |           |
|-------|-----------|
| 2     | 真空容器      |
| 21    | 第1の真空室    |
| 22    | 第2の真空室    |
| 24    | 高周波電源部    |
| 25    | 導波管       |
| 26、27 | 電磁コイル     |
| 28    | 排気管       |
| 31    | プラズマガスノズル |
| 4     | 載置台       |
| W     | 半導体ウエハ    |
| 51    | 成膜ガス供給部   |